

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-294368
(P2003-294368A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003.10.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト*(参考)		
F 2 7 B	5/02	F 2 7 B	5/02	4 K 0 5 5	
	5/04		5/04	4 K 0 6 1	
	5/06		5/06	4 K 0 6 3	
F 2 7 D	3/12	F 2 7 D	3/12	Z	
	7/06		7/06	B	
審査請求 未請求 請求項の数 8				OL (全 14 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-97946 (P2002-97946)

(22) 出願日 平成14年3月29日 (2002.3.29)

(71) 出願人 000003067

TDK株式会社

東京都中央区日本橋一丁目13番1号

(72) 発明者 佐野 達二

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 長 勤

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 100100077

弁理士 大場 充

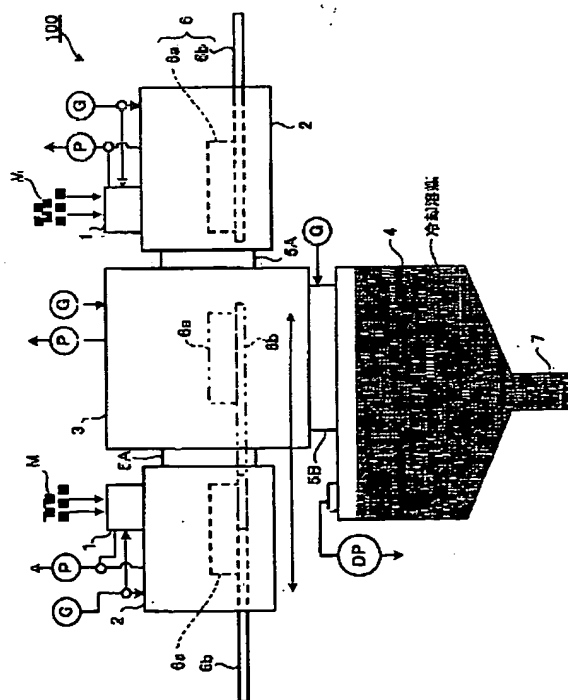
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱処理装置および熱処理方法

(57) 【要約】

【課題】 水中急冷によって特性が向上する金属に対して好適な、量産性に優れた熱処理装置等を提供する。

【解決手段】 合金Mを一時的に収容し、かつその内部を非酸化性雰囲気中に置換可能な合金収容室2と、合金収容室2において合金Mを載置するとともに、合金収容室2が非酸化性雰囲気中に置換された後に載置された合金Mを熱処理室3に搬送する搬送機6と、合金収容室2から搬送された合金Mを搬送機6に載置した状態で、合金Mに対する加熱処理を施すとともに、その内部を非酸化性雰囲気中に置換可能な熱処理室3と、加熱処理が施された合金Mを熱処理室3から自由落下させて急速冷却領域（冷却溶媒）を通過させることにより冷却する冷却室4とを備え、合金収容室2および冷却室4が、それぞれ気密性の仕切弁を有する連絡口5A、5Bを介して熱処理室3と連結されるようにした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属を熱処理する熱処理装置であって、前記金属を一時的に収容し、かつその内部を非酸化性雰囲気に置換可能な金属収容室と、前記金属収容室において前記金属を載置するとともに、前記金属収容室が非酸化性雰囲気に置換された後に載置された前記金属を熱処理室に搬送する搬送機と、前記金属収容室から搬送された前記金属を前記搬送機に載置した状態で、前記金属に対する加熱処理を施すとともに、その内部を非酸化性雰囲気に置換可能な熱処理室と、前記加熱処理が施された前記金属を前記熱処理室から自由落下させて急速冷却領域を通過させることにより冷却する冷却室と、を備え、前記金属収容室および前記冷却室が、それぞれ気密性の仕切弁を有する連絡口を介して前記熱処理室と連結されていることを特徴とする熱処理装置。

【請求項2】 前記熱処理室に対して前記金属収容室を複数備え、一の金属収容室から前記熱処理室に搬送された前記金属に対し、非酸化性雰囲気下で前記加熱処理を施すと同時に、前記金属が収容された他の金属収容室を非酸化性雰囲気に保持することを特徴とする請求項1に記載の熱処理装置。

【請求項3】 前記熱処理室は、前記金属収容室および前記冷却室との連絡口をそれぞれ熱遮蔽する熱遮蔽体を備えることを特徴とする請求項1に記載の熱処理装置。

【請求項4】 前記熱処理室および前記冷却室との間に位置する前記連絡口に不活性ガス供給手段を備え、当該不活性ガス供給手段は、前記熱処理室から前記冷却室に向かう不活性ガスの流れを形成することを特徴とする請求項1に記載の熱処理装置。

【請求項5】 前記搬送機は、前記加熱処理が施された前記金属を自由落下させた後に、前記金属収容室に退避することを特徴とする請求項1に記載の熱処理装置。

【請求項6】 金属が一時的に収容される金属収容室と、前記金属に対して加熱処理を行う熱処理室と、前記金属収容室と前記熱処理室の間を往復移動可能な搬送機と、前記加熱処理が施された前記金属を急速冷却領域を通過させることにより冷却する冷却室とを備えた熱処理装置を用いて前記金属に対する熱処理を行う熱処理方法であって、前記金属収容室を非酸化性雰囲気に保持した状態で、前記加熱処理がされるべき前記金属を待機させる待機工程と、前記金属収容室に収容された前記金属の周囲を、非酸化性雰囲気に保持したまま前記搬送機によって前記熱処理室に搬送する搬送工程と、前記金属に対して、前記搬送機上に保持した状態で、前記加熱処理を施す加熱処理工程と、

前記加熱処理された前記金属を、前記熱処理室から自由落下させて前記急速冷却領域を通過させることにより冷却する冷却工程と、を有することを特徴とする熱処理方法。

【請求項7】 前記熱処理室に対して前記金属収容室を複数備え、一の金属収容室から前記熱処理室に搬送された前記金属に対して前記加熱処理を行う前記加熱処理工程と、他の金属収容室を非酸化性雰囲気に保持した状態で、前記加熱処理がされるべき前記金属を待機させる前記待機工程と、を同時に行うことを特徴とする請求項6に記載の熱処理方法。

【請求項8】 前記金属はTi-Cr系の水素吸蔵合金であり、前記冷却工程により、前記水素吸蔵合金をbccが主相の組織とすることを特徴とする請求項6に記載の熱処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属に対して加熱処理およびこれに続く急速冷却処理を行うのに好適な熱処理装置および熱処理方法に関する。特に、本発明に係る熱処理装置および熱処理方法は、bcc相を主相とする水素吸蔵合金を量産するのに好適である。

【0002】

【従来の技術】現在、化石燃料の使用によって増大するNO_x(窒素酸化物)を原因とする酸性雨や、CO₂による地球温暖化が懸念されており、これらの環境破壊が深刻な問題となってきた。その中でクリーンエネルギーとして水素エネルギーの実用化が世界的に注目されてきている。水素は地球上に無尽蔵に存在する水の構成元素であって、種々の一次エネルギーを用いて作り出すことが可能であるばかりか、副生成物が水だけであるために環境破壊の心配がなく、また電力に比べて貯蔵が比較的容易であるなど優れた特性を有している。

【0003】このため、近年、これら水素の貯蔵および輸送媒体として水素吸蔵合金の研究開発及び実用化検討が活発に実施されている。これら水素吸蔵合金とは、適当な条件で水素を吸収、放出できる金属・合金のことである。この合金を用いる事により、従来の水素ガスボンベと比較して低い圧力でしかも高密度に水素を貯蔵することが可能となる。そして、その体積密度は液体水素あるいは固体水素とほぼ同等かそれ以上であり、かつ取扱以上の安全性も格段と優れている。

【0004】これら水素吸蔵合金としては、LaNi₅などのAB₅型合金あるいはTiMn₂などのAB₂型合金が実用化されている。しかし、その水素吸蔵量は高々1.4mass%前後であり、例えばWE-NET(国際エネルギーネットワーク)が提唱する燃料電池等の水素貯蔵用に用いる水素吸蔵合金の目標性能100℃以下にて3mass%には到達できない。近年になり、例え

ば特開平10-110225号公報、特開平10-121180号公報や特開2000-345273号公報にて提案されているように、水素吸蔵サイト数が多く、合金の単位重量当りにおいて吸蔵できる理論水素量が約4 mass%、(H/M=2、H:吸蔵水素原子、M:合金構成元素)と極めて大きい体心立方構造(以後「bcc相」、「bcc型」あるいは「bcc」と呼称する)を有するTi-Cr系合金が注目され、実用化を目指して数多くの検討が始まっている。

【0005】ところで、水素吸蔵合金は、通常、母合金の溶解・鑄造(合金化)、熱処理、破砕という工程を経て作製される。この工程を簡略化すべく、特開平10-158755号公報には、いわゆる液体急冷法を用いてbcc型の水素吸蔵合金を得る方法が開示されている。Ti-Cr系合金の溶湯を双ロール法、片ロール法等を用いて急速冷却する特開平10-158755号公報に記載の製造方法によれば、室温でbcc相の状態を維持する水素吸蔵合金を得ることができる。

【0006】また、特開平10-121180号公報では、Ti-Cr系合金(インゴット)を得た後、1200~1400℃の範囲で1~5時間保持し、その後急冷することによって、bcc型の水素吸蔵合金を得ることが開示されている。さらにまた、特開平11-106859号公報では、Ti-Cr系合金(インゴット)を得た後、1000~1400℃で加熱、急冷した後、さらに熱処理をすることにより、bcc単相の水素吸蔵合金を得ることが開示されている。特開平10-158755号公報、特開平10-121180号公報および特開平11-106859号公報に開示されているように、加熱、急冷という工程を経ることにより、水素吸蔵合金としてのTi-Cr系合金の特性が向上する。特に、急冷工程は、bcc単相化、プラトー平坦性の達成のために必要な工程であり、Ti-Cr系合金に適する熱処理である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記した特開平10-158755号公報に記載の方法によれば、工程数が少ないため、水素吸蔵合金の作製に要する時間を削減することができる。しかしながら、本発明者の検討によると、液体急冷法で作成したTi-Cr系合金は、活性化しにくく、活性化処理が別途必要となる場合がほとんどである。また、bcc単相になった場合においても水素吸蔵量が低いという問題がある。すなわち、同一の合金組成を用いた場合において、水中急冷法によれば2.5~2.6wt%の水素吸蔵量を得ることができるにも拘わらず、液体急冷法によっては、2.3wt%程度の水素吸蔵量にとどまってしまう。さらに、液体急冷法で作成したTi-Cr系合金は、水中急冷法で作成したTi-Cr系合金に較べてプラトーの傾きが大きくなる傾向があり、プラトー平坦性が悪い。一方、特開平10-1

21180号公報および特開平11-106859号公報に記載の1000~1400℃の範囲で加熱した後、急冷するという方法によれば、上記した液体急冷法よりも高い水素吸蔵量を得ることができる。ところが、特開平10-121180号公報には、母合金の溶解・鑄造(合金化)後に加熱、急冷を行うのに適した具体的な装置の記載はなく、また特開平11-106859号公報では石英管にArを封入した状態で加熱、水中急冷を行っており、この方法では量産性に問題がある。つまり、2.3wt%以上の水素吸蔵量を有するTi-Cr系の水素吸蔵合金を量産するのに適した熱処理装置は未だ提案されていない。そこで、本発明は、量産性に優れた熱処理装置、より具体的には、Ti-Cr系の水素吸蔵合金等のように、水中急冷によって特性が向上する金属に対して好適な熱処理装置等を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は前記課題を解決するために様々な検討を行った。その結果、以下の構成を有する新規な熱処理装置を考案するに至った。すなわち、本発明は、金属を熱処理する熱処理装置であって、金属を一時的に収容し、かつその内部を非酸化性雰囲気に置換可能な金属収容室と、金属収容室において金属を載置するとともに、金属収容室が非酸化性雰囲気に置換された後に載置された金属を熱処理室に搬送する搬送機と、金属収容室から搬送された金属を搬送機に載置した状態で、金属に対する加熱処理を施すとともに、その内部を非酸化性雰囲気に置換可能な熱処理室と、加熱処理が施された金属を熱処理室から自由落下させて急速冷却領域を通過させることにより冷却する冷却室とを備え、金属収容室および冷却室が、それぞれ気密性の仕切弁を有する連絡口を介して熱処理室と連結されていることを特徴とする熱処理装置である。ここで、本願明細書において、「非酸化性雰囲気に置換」とは、室をAr等の不活性ガスで置換すること、および室を真空状態にするものの双方を含む。本発明に係る熱処理装置では、搬送機に載置された状態のまま金属の加熱処理を行うことができ、また、自由落下という非常に簡易な方法で金属を冷却室に移動させることができる。しかも、金属収容室および冷却室がそれぞれ気密性の仕切弁を有する連絡口を介して熱処理室と連結されており、各室の気密性が確保されていることから、金属収容室、熱処理室、および冷却室を任意の環境に制御することができる。なお、任意の環境に制御可能とは、圧力、温度、雰囲気等を任意の状態に制御できることを意味する。例えば、金属収容室を人間が作業可能な温度、例えば室温に保持する一方で、熱処理室を1400℃程度の高温に保持することができ、雰囲気についてもそれぞれの室に適した温度の不活性ガス雰囲気等に制御することができる。

【0009】また、本発明に係る熱処理装置において、

熱処理室に対して金属収容室を複数備え、一の金属収容室から熱処理室に搬送された金属に対し、非酸化性雰囲気下で加熱処理を施すと同時に、金属が収容された他の金属収容室を非酸化性雰囲気に保持することが有効である。このように金属収容室を複数設け、熱処理室で金属に対する加熱処理を行う一方で、他の金属収容室を非酸化性雰囲気に保持しておくことで、時間的なロスを生じることなく、金属収容室で待機中の金属を高温の熱処理室に順次搬送することができる。つまり、熱処理室内での金属に対する加熱処理と、金属収容室内を、仕切弁を開いて被処理金属を高温状態の熱処理室に搬送できる程度の非酸化性雰囲気にして次に加熱処理される金属を搬送機上にセットし、熱処理室に搬送できるように準備しておく処理とを同時進行できるので、無駄な待ち時間が生じず効率的である。また、冷却室には、kg単位の大量の金属を冷却することが可能な急速冷却領域が設けられており、加熱処理が施されたkg単位の金属を一度に急冷することができる。しかも、加熱処理後に金属を熱処理室から冷却室に自由落下させるため、加熱処理、急冷処理という一連の工程を連続的に行うことができる。上記のような構成により、次工程に移行する際に何ら無駄な時間が生じず、生産性、量産性に優れる。

【0010】さらに、本発明に係る熱処理装置では、熱処理室に、金属収容室および冷却室との連絡口をそれぞれ熱遮蔽する熱遮蔽体を備え、上述した仕切弁および熱遮蔽体の開閉により、金属収容室と熱処理室、熱処理室と冷却室がそれぞれ連通または遮断されるようにする。さらにまた、熱処理室および冷却室との間に位置する連絡口にAr等を供給する不活性ガス供給手段を備え、この不活性ガス供給手段によって熱処理室から冷却室に向かう不活性ガスの流れを形成し、冷却室にて発生する水蒸気が熱処理室内に流入することを防止することが有効である。ここで、不活性ガス供給手段としては、例えばポンプ等を用いることができる。また、本発明に係る熱処理装置において、搬送機は、加熱処理が施された金属を自由落下させた後に金属収容室に退避するものとすることができる。

【0011】さらに本発明は、金属が一時的に収容される金属収容室と、金属に対して加熱処理を行う熱処理室と、金属収容室と熱処理室の間を往復移動可能な搬送機と、加熱処理が施された金属を急速冷却領域を通過させることにより冷却する冷却室とを備えた熱処理装置を用いて金属に対する熱処理を行う熱処理方法を提供する。まず、金属収容室を非酸化性雰囲気に保持した状態で、加熱処理がされるべき金属を待機させる。次いで、金属収容室に収容された金属の周囲を、非酸化性雰囲気に保持したまま搬送機によって熱処理室に搬送し、搬送機上に金属を保持した状態で、金属に対する加熱処理を施す。そして、加熱処理された金属を、熱処理室から大気に触れることなく自由落下させて急速冷却領域を通過さ

せることにより冷却するのである。ここで、急速冷却領域は、kg単位の大量の金属をできるだけ効率良く冷却するために、所定の流動状態が形成されていることが好ましい。なお、急速冷却領域としては、その冷却能、コスト面等から水が好ましい。また、本発明に係る熱処理方法において、熱処理室に対して金属収容室を複数備え、一の金属収容室から熱処理室に搬送された金属に対して加熱処理を行う加熱処理工程と、他の金属収容室を非酸化性雰囲気に保持した状態で、加熱処理がされるべき金属を待機させる待機工程とを同時に行うことが好ましい。このように、複数の合金収容室を設けることによって、例えば、一の金属収容室において一時的に収容されていた金属を熱処理室に搬送して加熱処理を施しているときに、他の金属収容室においては、次に加熱処理されるべき金属が一時的に収容されているようにすることができる。つまり、熱処理室で金属の加熱処理が行われている間に、金属収容室の内部を不活性ガスでガス置換する等して次に加熱処理される金属を搬送機上にセットし、熱処理室に搬送できるように準備しておくことができるので、無駄な待ち時間が生じない。よって、本発明に係る熱処理方法によれば、金属に対する熱処理を効率良く行うことができ、量産性に優れる。本発明に係る熱処理方法において、金属をTi-Cr系の水素吸蔵合金とすることができる。この場合において、冷却工程後の金属は、bccを主相とする組織を容易に形成することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の実施形態を説明する。本発明に係る熱処理装置は、金属（合金を含む）に対し、加熱処理およびこれに続く急速冷却処理（急冷処理）を行うのに適した装置である。本発明に係る熱処理装置において、金属は、金属収容室から熱処理室、さらには熱処理室から冷却室に移動するが、前者の移動は搬送機によって行われ、かつ後者の移動は金属を自由落下させることにより行うため、小型な装置で加熱処理、急速冷却処理という一連の工程を行うことができる。また、熱処理室のみならず、熱処理室に隣接する金属収容室についても非酸化性雰囲気にされており、さらには1つの熱処理室に対して複数の金属収容室を設けているため、熱処理室を高温に保持したまま順次、金属を熱処理室に搬送することができる。しかも、加熱処理された金属が、熱処理室から冷却室に自由落下によって移動する際にも、金属が大気に接触しないようになっている。よって、本発明に係る熱処理装置によれば、金属に対する一連の熱処理を非酸化性雰囲気のもとで効率的に行うことができるため、生産性、量産性に優れる。以下、本発明に係る熱処理装置を用いてTi-Cr系の合金に対する熱処理を行う場合を例に挙げて説明する。なお、本願明細書において、以下、Ti-Cr系の合金を合金Mと称することとする。

【0013】図1は、本発明に係る熱処理装置100の側断面図である。図1に示すように、本実施の形態における熱処理装置100は、合金収容室2に合金Mを供給するために用いられる合金供給室（金属供給室）1、合金供給室1から供給された合金Mが搬送機6により熱処理室3に搬送されるまでの間、一時的に合金Mを収容する合金収容室（金属収容室、一の金属収容室、他の金属収容室）2、搬送機6により合金収容室2から搬送された合金Mに対し、所定の加熱処理を施す熱処理室3、熱処理室3にて所定の加熱処理が施された合金Mを急速冷却（以下、「急冷」という）する冷却室4、冷却室4で急冷された合金Mを回収する合金回収室7とを備える。合金回収室7と冷却室4は連通した構成となっているが、合金Mを回収する際には冷却室4と合金収容室7の間を弁等で封止して合金Mの回収を行うことができる。この回収は、合金回収室7に合金Mが所定量溜まった後行えばよい。

【0014】合金Mは高温では酸化されやすい。よって、合金Mの酸化を防止すべく、合金供給室1、合金収容室2、熱処理室3はそれぞれAr等の不活性ガスを供給する不活性ガス供給手段Gおよび排気手段Pに接続されており、適時のタイミングで各室は不活性ガスで置換等されるようになっている。また、詳しくは後述するが、熱処理室3と冷却室4との間に位置する連絡口5Bにも、Ar等を供給する不活性ガス供給手段Gが備えられており、この不活性ガス供給手段Gによって熱処理室3から冷却室4に向かう不活性ガスの流れを形成している。なお、不活性ガス供給手段Gとしては、例えばポンプ等を用いることができる。

【0015】合金収容室2と熱処理室3の間、熱処理室3と冷却室4の間には、各室の気密性を担保するための仕切弁8、および熱処理室3からの放射による仕切弁8の温度上昇を防ぐ熱遮蔽板（熱遮蔽体）9がそれぞれ設けられている（図6参照）。そして、この仕切弁8および熱遮蔽板9を開閉させることにより、合金収容室2と熱処理室3、熱処理室3と冷却室4が連通または遮断される。よって、遮断された状態において、合金収容室2、熱処理室3、冷却室4をそれぞれ任意の環境に制御することができる。例えば、圧力、温度、雰囲気等を任意に制御することが可能にされている。なお、合金供給室1、合金収容室2、熱処理室3、冷却室4、合金回収室7の形状は特に限定されるものではないが、図1では各室を箱形の形状として例示している。また、図1では、熱処理室3の両側にそれぞれ合金収容室2を設けた構成となっているが、合金収容室2の数は特に限定されるものではなく、2以上の合金収容室2を設けることももちろん可能である。このように、複数の合金収容室2を設けることによって、例えば、一つ目の合金収容室2において一時的に収容されていた合金Mを熱処理室3に搬送して所定の加熱処理を施しているときに、他の合金収容

室2においては、次に加熱処理されるべき合金Mが一時的に収容されているようにすることができる。つまり、熱処理室3で合金Mの加熱処理が行われている間に、合金収容室2の内部を不活性ガスでガス置換する等して次に加熱処理される合金Mを搬送機6上にセットし、熱処理室3に搬送できるように準備しておくことができるので、無駄な時間が生じず効率的である。よって、本実施の形態に係る熱処理装置100は量産に適する。

【0016】以下、各室の構成について詳述する。合金供給室1は、本実施の形態における熱処理装置100へ合金Mを投入する入口として機能する室であって、合金収容室2の上部に連結して設けられている。合金供給室1と合金収容室2は、図示しない壁によって仕切られており、壁の一部に設けられたドアを開くことにより、合金供給室1から合金収容室2に合金Mが移動する。合金供給室1は必要最小限な大きさ、具体的には1～数バッチ分の合金Mを収容するのに足りる大きさとするばよい。よって、図1に示したように、合金供給室1は合金収容室2と較べると部屋の容積が小さい。ここで、本実施の形態における熱処理装置100における1バッチ分の合金Mの量は、例えば1～10kg程度とすることができる。また、アーク溶解法等により作製された合金Mは、必要に応じて所定の大きさに破砕された後、合金供給室1に供給される。このように予め合金Mを所定の大きさ、例えば1～200g程度の大きさにしておくことにより、冷却室4にて行われる急冷を効果的に行うことができる。なお、合金供給室1の容積は、合金収容室2の容積の1/10～1/5程度に設定される。

【0017】合金供給室1および合金収容室2は、連絡口5Aを介して連通される高温状態の熱処理室3の内部の酸化を防ぐべく、Ar等の不活性ガスで置換する等して非酸化性の雰囲気にしておく。但し、合金供給室1に合金Mを投入する際には合金供給室1に大気が入り込むため、合金Mを投入した後、合金供給室1内を再排気したり、Ar等の不活性ガスで置換する等の必要が生じる。この際、図1に示したように合金供給室1の容積を小さくしておけば、合金供給室1内を短時間で不活性ガスで置換することが可能となる。合金供給室1および合金収容室2内の温度は、通常は300℃以下、好ましくは90℃以下に保たれる。この温度であれば人間が作業することができ、かつ合金M、装置部材が大気に触れても酸化しないからである。なお、合金供給室1および合金収容室2を非酸化性雰囲気にするため、上述したように、本実施の形態では、合金供給室1および合金収容室2にそれぞれ不活性ガス供給手段G、排気手段Pが備えられている。

【0018】さて、上述した合金収容室2には、1または複数台の搬送機6が設置される。この搬送機6は、図1に示したように連絡口5Aを通して合金収容室2および熱処理室3間を移動可能であり、この搬送機6によ

て合金供給室1から供給された合金Mは合金収容室2から熱処理室3に搬送される。搬送機6は図示しない駆動源により駆動されるが、合金収容室2のスペースを有効活用すべく、この駆動源はその一部または全部が合金収容室2の外に配置されることが好ましい。なお、搬送機6の詳細については後述する。

【0019】熱処理室3では、例えば、合金MがTi-Cr系の水素吸蔵合金である場合には、合金Mをその溶融点直下の温度領域に所定時間保持する加熱処理が行われる。このときの加熱温度は、得ようとする組成の合金Mが有する溶融温度の直下領域にその組織がbcc型となる温度領域が存在することから、bcc型となる溶融温度直下の温度領域(1250~1600℃)内で適宜選択すればよい。例えば、Ti-Cr系合金である合金MがCrを約60at%含むものである場合には、1400℃程度の温度に保持すればよい。その温度が低い(約1000℃以下)と加熱処理時間を長くする必要があるが、このような低温・長時間の加熱処理は生産効率、合金Mが分相する等の理由により好ましくない。よって、上記の目的には、高温・短時間の加熱処理が好ましい。但し、加熱温度が高いと加熱処理時間は短くて済むが加熱コストが増大するとともに、装置の劣化の原因となる。したがって、これらの観点を考慮して加熱温度を選択すればよい。また、加熱保持する時間が短すぎると十分なbcc相の形成が得られず、逆に長すぎると加熱処理コストが上昇するだけでなく、異相が析出して水素吸蔵特性が劣化する副作用も現れるおそれがある。したがって、加熱温度を考慮して適宜選択すればよいが、加熱対象が合金MのようにTi-Cr系合金である場合には、1分~1時間の範囲の加熱で足りる。もっとも、1時間を超えて加熱保持することを妨げるものではない。合金Mの酸化防止のため、加熱保持は、不活性ガス、例えばArガス中で行われる。

【0020】図1に示したように、冷却室4には水等の冷却媒体(急速冷却領域)が用意されており、この冷却媒体によって、熱処理室3にて所定時間加熱保持された合金Mが急冷処理される。この急冷処理により、加熱保持で形成されたbcc相が常温においても保持される。しかも、水等の冷却媒体を用いて急冷処理を行うことにより、異相の形成を防止することができるため、プラトーの平坦性が改善される。ここで、急冷処理における冷却速度によって合金M中のbcc相の体積比が変化する。つまり冷却速度が遅いとbcc相の体積比が低下することから、100K/sec以上の冷却速度にて急冷することが望ましい。

【0021】冷却室4内で用いられる冷却媒体としては、その冷却能力および流動性の観点から、水が好ましい。他の冷却方法としては、不活性ガスの吹き付け、高分子(有機、無機、シリコンを問わず)液体を用いた冷却等が考えられる。但し、不活性ガスによれば合金Mの

酸化は防げるものの、不活性ガスは水等の液体に較べると密度が低く、冷却能力が低い。また、高分子液体は水等に較べて粘性が高く、流動性が低いため、合金Mからの熱の吸収効率が悪い。しかも、高分子液体は熱で分解して劣化しやすいという特徴があり、加熱保持された合金Mに接することにより、容易に劣化しうることから、冷却室4内で用いられる冷却媒体としては適さない。この高分子液体と同様の理由により、グリセリン等の不揮発性の有機低分子液体も冷却媒体としては不向きである。また、アルコールや液体窒素等は、冷却能力には優れるものの、値段が高価であるためやはり好ましくない。よって上述のように、冷却室4内で用いられる冷却媒体としては水が好ましい。

【0022】冷却室4内の水温は50℃以下に保つことが望ましい。ここで、水を冷却する方法としては、公知の方法を採用することができる。例えば、管内に冷却媒体(ジエチレングリコール等)を循環させ、その管に接触させることで循環先(水槽の水)を冷却する方法(例: 投げ込み型クーラーを用いる方法)、自動車のラジエータと同じ要領で、空気または冷却媒体で水を冷却する方法等を適宜採用することができる。

【0023】水温によっても異なるが、例えば、1バッチ分の合金Mの量が1kgである場合には、1~5秒で合金Mの急冷処理が完了する。冷却用として必要な水量を決定するための主たる要因は、冷却手段の冷却能力と水槽中での合金Mの移動距離である。数バッチ分を連続生産する場合には、水量を30~500リットルとし、水温を50℃以下、好ましくは25℃以下に保つことが望ましい。

【0024】次に、図2および図3を用いて、搬送機6の構成を説明する。図2(a)、(b)は、搬送機6の平面図であり、図2(a)は搬送棒6bが回転する前の状態を示す図、図2(b)は搬送棒6bが回転した後の状態を示す図である。また、図2(c)は搬送機6の側断面である。

【0025】図2(a)、(b)に示すように、搬送棒6bは、図示しない駆動源により、所定角度、具体的には20~360°回転するようになっている。搬送棒6bが回転すると、搬送棒6bに固着されている載置台6aも回転することになり、これにより、載置台6a内に収容された合金Mが載置台6aからすべり落ちて冷却室4へ自由落下するのである。このように、合金Mは大気に触れることなく自由落下によって冷却室4へ移動するため、熱処理室3と冷却室4との間には、合金Mの移送手段を別途設ける必要がない。

【0026】搬送機6は、合金供給室1から供給される合金Mを収容する載置台6a、載置台6aに連結され、かつ図示しない駆動源により駆動される搬送棒6bとで構成される。載置台6aは床部6a1と、搬送中に合金Mがこぼれ落ちることを防止する壁6a2とで構成する

ことができる。床部6a1の形状は特に限定されるものではないが、その平面形状を矩形状、円形状等とすることができる。また壁6a2の形状についても特に限定されるものではないが、例えば曲面状(半円状)、コの字状等とすることができる。耐熱衝撃性を高めるためには、壁6a2の形状を曲面状(半円状)とし、かつ床部6a1と壁6a2とを一体形成して載置台6aとすることが好ましい。なお、壁6a2の高さによって載置台6aに収容できる合金Mの量が左右される。

【0027】図2に示したように、搬送棒6bを載置台6aの底部に設けることにより、搬送機6としての強度を高くすることができる。但し、搬送棒6bと載置台6aの配置は図2に示したものに限定されるものではない。例えば、図3(a)に示すように、搬送棒6bを載置台6aの側面に設けるようにしてもよい。この場合には、搬送棒6bを載置台6aの底部に設けた場合よりも回転の支点が上部に位置することとなり、壁6a2の高さを高くすることができる。よって、載置台6aに収容できる合金Mの量を増やすことができる点で有利である。なお、図2、図3(a)に示したように、搬送棒6bは必ずしも直線の棒状である必要はなく、図3(b)に示すように折り曲げ部6b1を有する構成としてもよい。

【0028】載置台6aは、強度、高温耐性および急昇温・急降温に耐える耐熱衝撃性に優れた材質で構成される。つまり、図1に示したように、載置台6aは合金Mを載置した状態で所定時間、熱処理室3内に配置されることとなるため、熱処理室3の加熱温度に耐えうる材質でなければならない。また、上述したように、合金収容室2は人間が作業可能な温度、具体的には300℃以下であるのに対し、熱処理室3は1000℃以上の高温に保持されている。よって、載置台6aには、こうした急昇温・急降温に耐える耐熱衝撃性が求められる。載置台6aは、例えば金属またはその他の無機材で構成される。ここで、金属で載置台6aを構成する場合には、Mo, W, Nb, Ta等のうちいずれかを主成分とすることが望ましい。これらはいずれも所定の強度を有し、しかも高融点であり耐熱衝撃性にも優れるからであるからである。また、無機材で載置台6aを構成する場合には、高融点、低熱膨張性、もしくは高温で高強度を有するものを選択する。こうした特性を有する無機材としては、チタン酸アルミナ、カーボン、窒化硼素、窒化珪素、石英、石英ガラス、アルミナ、カルシア、マグネシア、セリア等があり、無機材で載置台6aを構成する場合にはこれらの中からいずれかを主成分とすることが望ましい。所定の強度を満たすのであれば、無機材は緻密体であっても多孔体であってもよい。なお、載置台6aは、床部6a1と壁6a2とが一体的に形成されたものに限定されるものではない。

【0029】搬送棒6bについても、載置台6aと同様

に強度、高温耐性および急昇温・急降温に耐える耐熱衝撃性に優れた材質で構成される。載置台6aに載置された合金Mを熱処理室3内に搬送する際には、搬送棒6bの一部が高温に保持された熱処理室3内に位置することとなるからである。よって、例えば載置台6aとして好適な金属として列挙したものを主成分として搬送棒6bを構成することができる。また、搬送棒6bの一部に冷却機構を具備し、駆動源やシール部分の加熱を防ぐようにすることが望ましい。

【0030】上述したように、載置台6aは搬送棒6bに固着されているが、図2に示したように、搬送棒6bを、矢印の方向に回転させることにより、載置台6a上の合金Mを載置台6aから落下させることができる。この搬送棒6bを回転させるタイミングは、合金Mに対する熱処理時間とほぼ一致する。つまり、合金Mは熱処理室3内で載置台6a上に載置された状態のままで所定時間の加熱処理を施されるが、この加熱処理を終えたときに搬送棒6bを回転するのである。こうして載置台6aから落下した合金Mは、大気に触れることなく、つまりその周囲を非酸化性雰囲気中に保持した状態で、熱処理室3の下方に位置する冷却室4内に自由落下し、冷却室4にて急冷される。

【0031】上述したように、載置台6aは耐熱性に優れた金属または無機材で構成されるが、この耐熱性という要件の他に、載置台6aには合金Mが固着しにくいという要件も求められる。図2(a)、(b)に示したように、本実施の形態では搬送棒6bを回転させることにより載置台6a上の合金Mが載置台6aから落下するが、この際の合金Mの落下性を向上させるためである。

【0032】この載置台6aに合金Mが固着しづらい構成とすべく、載置台6aを例えば図4に示すような形状とし、合金Mと載置台6aとの接触面積を減らすことが有効である。図4(a)は、床部6a1に凸状の突起6a3を形成して載置台6aとした状態を示す側面図、図4(b)は同平面図である。なお、図4では、説明の便宜上、壁6a2については省略してある。

【0033】図4(a)、(b)に示すように、例えば楔状の突起6a3を所定間隔毎に形成して載置台6aとすることができる。図4(a)に示すように、突起6a3の高さyは0.1~20mm、突起6a3同士が形成する溝xの幅についても0.1~20mm程度とすればよい。図4では楔状の突起6a3を所定間隔毎に形成して載置台6aとする場合について示したが、突起6a3は楔状に限られるものではなく、図5(a)に示すように半円状等としてもよい。

【0034】なお、図4および図5(a)では床部6a1に凸状の突起6a3を形成することにより、載置台6aに合金Mが固着しづらい構成したが、突起6a3を設ける代わりに、図5(b)に示すように床部6a1に凹状の溝6a4を形成して載置台6aとしてもよい。この

場合には、溝6a4の幅を合金Mの幅よりも狭くし、溝6a4内に合金Mが挿入しにくい形状とすることが好ましい。

【0035】図6は、熱処理装置100の側面図であり、熱処理室3および連絡口5Aを説明するための図である。図6に示すように、連絡口5Aには、仕切弁8が設けられており、通常、合金収容室2と熱処理室3はこの仕切弁8で仕切られている。仕切弁8は、真空装置に用いられる通常のゲート弁（ゲートバルブ）を用いることができ、図示しない駆動源により開閉可能となっている。また、密閉性を保つために、ゴム製のOリング等を用いる。この場合には仕切弁8をゴムの耐熱温度以下に保つ必要がある。通常は仕切弁8を200℃以下に保つことが好ましい。仕切弁8をこうした温度内に保つために、仕切弁8の近傍には、熱遮蔽板（熱遮蔽体）9aおよび熱遮蔽板（熱遮蔽体）9bが設けられる。熱遮蔽板9aおよび熱遮蔽板9bは、耐熱性に優れた材質、具体的には、WやMoを主成分とした薄板を、空間（間隔）を保ちつつ積層したもので構成することができる。なお、熱遮蔽板9aおよび熱遮蔽板9bは、図示しない駆動源により左右に開閉駆動される。

【0036】仕切弁8、熱遮蔽板9a、熱遮蔽板9bおよび搬送機6はフェールセーフ機構を具備しており、連絡口5Aの仕切弁8が開かないと、搬送機6を動作させる信号が出ないようにして搬送機6の誤作動を防止している。仕切弁8が閉じているときには熱遮蔽板9a、熱遮蔽板9bも閉じるようになっており、熱遮蔽板9a、熱遮蔽板9bによって仕切弁8の加熱が防止される。一方、仕切弁8が開いているときには、熱遮蔽板9a、熱遮蔽板9bは熱処理室3の温度低下防止および合金収容室2の温度上昇防止のために機能する。

【0037】次に、熱遮蔽板9aおよび熱遮蔽板9bが開閉（移動）する状態を図7を用いて説明する。図7は、図6のX-X断面図を簡略化して示したものである。図7(a)は、搬送機6が合金収容室2に待避している状態における熱遮蔽板9aおよび熱遮蔽板9bの配置を示す図である。搬送機6が合金収容室2に待避して仕切弁8が閉じているときには、熱遮蔽板9aおよび熱遮蔽板9bは、図7(a)に示すように互いに重なりながら1つの熱遮蔽板として機能し、熱処理室3からの放射によって仕切弁8が加熱されるのを防止する。これにより、仕切弁8が加熱された場合に生じる気密性の低下を防止することができる。また、仕切弁8の移動を検知して初めて熱遮蔽板9aおよび熱遮蔽板9bは図7(a)中の矢印で示した方向にそれぞれ移動する。この移動が完了すると、図7(b)に示すような状態となる。

【0038】図7(b)に示すように、熱遮蔽板9aには切り込み9cが設けられている。搬送棒6bが移動して載置台6aが熱処理室3内の所定の位置に配置される

と、熱遮蔽板9aおよび熱遮蔽板9bは図7(b)中の矢印で示した方向にそれぞれ移動し、これにより、搬送棒6bは切り込み9c内に位置することとなる。この移動が完了すると、図7(c)に示すような状態となり、搬送棒6bの移動を許容するのに必要最小限なスペースのみを残して、熱遮蔽板9aと熱遮蔽板9bが接近し、双方で熱を遮蔽する。つまり、本実施の形態において熱遮蔽板9a、9bを設けているのは、仕切弁8が閉じているときには仕切弁8の加熱を防止し、一方、仕切弁8が開いているときには熱処理室3の温度低下を防止し、かつ合金収容室2の温度が上昇するのを防止するためである。なお、熱遮蔽板9aと熱遮蔽板9bとで熱遮蔽板を構成する例を示したが、熱遮蔽板9bを省略して熱遮蔽板9aのみの構成としてもよい。

【0039】上述のように、熱処理室3は1250～1600℃の温度に保持される。但し、この温度は図6に示した加熱領域3aの温度であり、熱処理室3を構成する壁は冷却（水冷）されている。また、熱遮蔽板9aによって熱が遮断され、加熱領域3aと熱処理室3の外壁との間の空間は（場所にもよるが）1000℃以下、好ましくは200℃以下に保たれる。なお、必要に応じて、冷却水を循環させた板（Cu、ステンレス等）を仕切弁8と熱遮蔽板9aの間に配置してもよい。

【0040】上述のように、冷却室4では、熱処理室3にて所定温度に加熱保持された合金Mが急冷される。ここで、多量の合金Mの赤熱は、1～10秒、好ましくは1～5秒で収束することが必要である。そのため、合金Mの急冷にあたっては、水等の冷却媒体と冷却対象である合金Mが、相対的に流動するような状態とすることが好ましい。あるいは、合金Mができるだけ重なり合わないようにすることが好ましい。冷却室4内を、冷却媒体と冷却対象である合金Mが相対的に流動するような状態とすることにより、kg単位の大量の合金Mを短時間で効率良く急速冷却することができる。ここで、冷却媒体としての水と合金Mが相対的に流動している状態とは、静止している水の中を合金Mが移動している状態、流れのある水、つまり所定の流動状態が形成されている流水中に合金Mが置かれている状態等がある。以下、水と合金Mが相対的に流動するのに適した冷却室4の構成例を図8(a)～(d)に示す。

【0041】図8(a)に示すように、冷却室4の水深Lを長くすることで、水と合金Mが相対的に流動している時間を長くすることができる。この場合における冷却室4の水深Lは1m以上、好ましくは5m以上、さらに好ましくは10m以上とすることができる。また、冷却室4での冷却を終えた合金Mは、冷却室4と連通する合金回収室7にて回収される。この際、合金Mを合金回収室7に誘導して合金Mの回収を効率良く行うために、冷却室4の底部に傾斜面7aを形成することが有効である。この傾斜面7aの角度は、冷却室4の底面を基準と

して、 $30\sim 70^\circ$ 程度とすればよい。

【0042】次に、図8(b)に示すように、冷却室4内に網状体10を設置することにより、合金Mの通過経路を形成し、これにより水と合金Mが相対的に流動している時間を長くすることもできる。ここで、網状体10の平面図を図8(c)に示す。図8(c)に示すように、網状体10は、例えば碁盤の目状に形成された孔10aを有する。なお、この孔10aは、合金Mが通過できる程度の大きさとする必要がある。また、図8(b)に示したように、冷却室4内に複数枚の網状体10を設置して合金Mが網状体10にぶつかりながら落下するように合金Mの通過経路を形成し、合金Mが合金回収室7から回収されるまでの時間を稼ぐようにすることが効果的である。図8(c)に示したように、網状体10を設置した場合には、合金Mが網状体10、つまりある種の障害物にぶつかりながら移動することによって、移動時間と移動距離を稼ぎ、冷却室4を小規模なものとして行うことができる。また、網状体10によって、合金Mの落下速度を抑えることができる。このことは、合金Mが上下方向に移動する場合のみならず、横方向に移動する場合も同様である。なお、図8(b)、(c)に示した網状体10はあくまで例示であって、網状体10以外のもので合金Mの通過経路を形成するようにしてもよい。

【0043】図8(a)、図8(b)に示した冷却室4は幅Wよりも水深Lが長いものであったが、図8(d)に示すように、冷却室4を幅広、つまり水深Lよりも幅Wが大きい構成としてもよい。この場合には、例えば、合金回収室7を冷却室4の底部中央ではなく底部の右隅または左隅に設けるとともに、合金回収室7が設けられていない側から合金回収室7が設けられている側へ所定の流速を有する水流を発生させるようにしてもよい。ここで、流速が速すぎると、合金Mを取り囲むように気泡が発生し、冷却効率が落ちるため好ましくない。水流を発生させる場合における望ましい流速は $3\text{ cm/s}\sim 1\text{ m/s}$ 、さらに望ましい流速は $6\text{ cm/s}\sim 40\text{ cm/s}$ である。また、合金M同士が接触すると、接触した部分に気泡(水蒸気の泡)が存在することとなり、冷却効果が落ちてしまうが、水流を発生させることにより、この気泡を効率的に取り除くことができ、冷却効果が改善される。以上、冷却室4の構造を冷却室4の幅Wおよび水深Lを用いて説明したが、これはあくまで例示であって、水と合金Mが水深方向または/および水平方向に相対的に移動可能であれば、冷却室4の構造は上述したものに限定されるものではない。

【0044】また、図8(d)に示したように、熱処理室3と冷却室4との間には、連絡口5Bが存在している。そして、熱処理室3にて所定温度に加熱保持された合金Mは、連絡口5Bを介して冷却室4内に落下することとなる。ここで、連絡口5Bには、熱処理室3に近い側に熱遮蔽板9a、9b、および冷却室4に近い側に仕

切弁8がそれぞれ配置されており、載置台6aから合金Mが冷却室4内に投入される直前にこの仕切弁8および熱遮蔽板9a、9bが開くようになっている。そして、合金Mが冷却室4内に投入されると略同時に仕切弁8および熱遮蔽板9a、9bが再び閉じるようになっている。なお、連絡口5Bに配置される熱遮蔽板9aには、図7に示したような搬送機6用の切り込み9cは不要である。合金Mの熱処理室3から冷却室4への移動は、合金Mを自由落下させることにより行うからである。

【0045】加熱された合金Mが水と接触することにより、冷却室4では水蒸気が多量に発生する。そして、仕切弁8の開閉に伴い、冷却室4からの水蒸気が熱処理室3内に侵入するおそれがある。これを防止すべく、図8(d)に示したように、熱処理室3および冷却室4の通路である連絡口5Bに不活性ガス供給手段Gを設け、不活性ガス供給手段Gから不活性ガスを噴出させて、熱処理室3から冷却室4に向かう不活性ガスの流れを形成することが好ましい。仮に、水蒸気が高温状態の熱処理室3内に流入したならば、装置の金属部分が酸化されてしまうため好ましくない。熱処理室3から冷却室4に向かう不活性ガスの流れを容易に形成するため、本実施の形態では、冷却室4の連絡口5Bとは異なる位置に減圧口を設け、連絡口5Bに配置された不活性ガス供給手段GからAr等の不活性ガスを供給しながら減圧口からドライポンプDPで排気を行っている。排気手段はドライポンプDPに限定されるものではないが、ドライポンプDPのように水分を含むガスを排気できるものが好ましい。このように、不活性ガス供給手段Gから不活性ガスを供給しながら減圧口からドライポンプDPで排気することで、蒸気・不活性ガスに流れをつくり、水蒸気が熱処理室3に侵入することを防止することも望ましい。なお、不活性ガス供給手段Gの設置場所、設置数は熱処理室3、冷却室4および連絡口5Bの大きさ等によって異なるが、連絡口5Bの四方に不活性ガス供給手段Gを配置することが望ましい。また、水滴や水蒸気が熱処理室3に侵入することを防ぐためには、連絡口5Bの位置が合金Mの落下位置の直下とならないよう、例えば連絡口5Bを合金Mの落下位置から水平方向にずらして配置することも有効である。

【0046】図9は、アーク溶解法により得た合金Mに対し、本実施の形態に係る熱処理装置100を用いて熱処理およびこれに続く急冷処理を行い、bcc相を主相とする水素吸蔵合金を得る際の工程図である。まず、ステップS101において、得たい水素吸蔵合金を構成する各金属について組成比率に該当する量を秤量する。例えば、合金MをTi-Cr系合金としたい場合には、TiとCrとを組成比率に該当する量を秤量する。ここで、Ti-Cr系合金の組成を例示すると以下の通りである。

【0047】組成が一般式 $\text{Ti}_{(100-a-b-c-d-e)}\text{Cr}_a\text{X}$

$bX'cT_dL_e$.

但し $20 \leq a(\text{at}\%) \leq 80$ 、 $0 \leq b(\text{at}\%) \leq 10$ 、 $0 \leq c(\text{at}\%) \leq 30$ 、 $0 \leq d(\text{at}\%) \leq 30$ 、 $0 \leq e(\text{at}\%) \leq 10$ で表され、前記 X が Ru、Rh、Os、Ir、Pd、Pt、Re の少なくとも一種の元素、前記 X' が V、Mo、W、Al のうち少なくとも一種の元素、前記 T が Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Ta、B および C の少なくとも一種の元素、前記 L が Y および ランタノイド元素の少なくとも一種の元素である。

【0048】X 元素 (Ru、Rh、Os、Ir、Pd、Pt、Re の一種または二種以上) は、Ti-Cr 系合金に微量に含有させるだけで高い bcc 相形成能を有し、鑄造の状態または鑄造後の熱処理および簡易な冷却を行うことによって、有害な C_{14} 型、 C_{15} 型等のラーベス相をほとんど含まない bcc を主相とする合金、さらには bcc 単相合金を得ることができる。X 元素の含有量は、目的とする動作温度、動作圧力によって適宜選択すればよい。しかし、10at%を超えると単位重量当りの水素吸蔵量が低下し、かつ工業的に高価になりすぎる。したがって、その含有量を 10at%以下とする。好ましくは 7at%以下、さらに好ましくは 5at%以下の範囲で選択すればよく、3at%以下でも有用な水素吸蔵合金を得ることができる。

【0049】本発明の水素吸蔵合金は、X' 元素として V、Mo、W、Al のうち少なくとも一種の元素を含むことができる。この X' 元素を X 元素と同時に含有させることにより、X 元素の含有量をさらに低く抑え、また、X' 元素の含有量をも少量で済ませることができるから、単位重量当りの水素吸蔵量の低下を軽微なものに留めることができる。その結果、これらコストと単位重量当りの水素吸蔵量においてバランスのとれた高い実用性を有する水素吸蔵合金を得ることができる。本発明において、X' 元素は少量で所定の効果を発揮することができるものの、従来と同程度の量を含有することを否定するものではない。したがって、30at%以下の範囲の含有を許容する。しかし、その含有量は所定の効果が得られる範囲で少ないほうが望ましく、したがって、本発明では、20at%以下、さらには 10at%以下の範囲の含有量を推奨する。本発明では X 元素との組み合わせによっては、5at%以下の極めて少ない含有量においても所定の効果を発揮することができる。

【0050】本発明の水素吸蔵合金は、T 元素として Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Ta、B および C の少なくとも一種の元素を 30at%以下、望ましくは 20at%以下、さらに望ましくは 10at%以下の範囲で適宜含有させることができる。この T 元素を含有せしめることにより、プラトー圧の任意の制御、プラトー圧の平坦性制御、製造工程の溶解温度制御、熱処理温度の制御、合金の耐食性向上、二次電池電極材料としての合金の集電特性等を制御することが可能となる。

【0051】さらに本発明の水素吸蔵合金は L 元素として Y および ランタノイド系元素 (La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu) の少なくとも一種を 10at%以下、望ましくは 5at%以下、さらに望ましくは 3at%以下の範囲で含有させることができる。L 元素は、酸素との親和力が強い合金中に存在する酸素を L 元素酸化物として除去する効果を発揮する。その結果、水素吸蔵量を安定化させ、かつ比較的酸素量の多い原料も工業的に有効に利用することも可能となる。

【0052】本発明の水素吸蔵合金には、以下の態様が含まれる。

$Ti_{(100-a-b)}Cr_aX_b$
 $Ti_{(100-a-b-c)}Cr_aX_bX'_c$
 $Ti_{(100-a-b-d)}Cr_aX_bT_d$
 $Ti_{(100-a-b-e)}Cr_aX_bL_e$
 $Ti_{(100-a-b-d-e)}Cr_aX_bT_dL_e$
 $Ti_{(100-a-b-c-d)}Cr_aX_bX'_cT_d$
 $Ti_{(100-a-b-c-e)}Cr_aX_bX'_cL_e$
 $Ti_{(100-a-b-c-d-e)}Cr_aX_bX'_cT_dL_e$
 $Ti_{(100-a-c)}Cr_aX'_c$
 $Ti_{(100-a-c-d)}Cr_aX'_cT_d$
 $Ti_{(100-a-c-e)}Cr_aX'_cL_e$
 $Ti_{(100-a-c-d-e)}Cr_aX'_cT_dL_e$
 $Ti_{(100-a-d)}Cr_aT_d$
 $Ti_{(100-a-e)}Cr_aL_e$
 $Ti_{(100-a-d-e)}Cr_aT_dL_e$

【0053】ステップ S101 において合金元素の秤量を行った後、ステップ S102 に進む。ステップ S102 では、秤量された各金属がアーク溶解装置 (図示せず) に投入され、約 50kPa のアルゴン雰囲気中で溶融・凝固・反転を所定回数 (実験例においては構成元素の数によっても異なるが、およそ 3~5 回) を繰り返す。溶融・凝固・反転を繰り返すのは、合金の均質性を高めるためである。

【0054】ステップ S102 においてアーク溶解を行った後、均質化されたインゴットを所定の大きさ、具体的には 1~200g に破碎する (ステップ S103)。破碎された合金 M は、図 1 に示した合金供給室 1 に所定量、具体的には 1~数バッチ分投入される。なお、インゴットに限らず、溶湯を外気に触れさせることなく鑄型に流し込んで板状にしてもよい。ステップ S103 における破碎工程の内容は、その目的によって異なる。例えば、ラーベス相抑制を目的として破碎を行う場合には、インゴットを 1~50g に破碎する。また、プラトー平坦性を高めることのみを目的とする場合には、1~200g とする (例えば、V を 30% 以上添加する場合)。また、破碎後の形状によっても冷却効率が変動するが、例えば板状のものは球状や角状のものよりも冷却効率がよいので、各破砕片を大きく (重く) することができ

る。

【0055】次いで、合金供給室1に配置された載置台6a上に合金Mが載置され、非酸化性雰囲気とされる、搬送機6は合金収容室2から熱処理室3へ移動し、合金Mが搬送機6上に載置されたまま合金Mに対して加熱処理が施される（ステップS104）。ステップS104において加熱処理を行った後、合金Mは熱処理室3から冷却室4に移動する。なお、合金供給室1を介さず、合金収容室2の載置台6aに合金Mを直接セットするようにしてもよい。冷却室4では、加熱保持された合金Mが急冷処理される（ステップS105）。この急冷処理では、上述したように冷却媒体を水とすることが好ましい。また、水と冷却対象である合金Mが、合金Mの赤熱が収束するまでの間、相対的に流動するような状態で冷却することが好ましい。ステップS105における急冷処理を終えると、合金Mは冷却室4の下方に配置された合金回収室7から回収される。

【0056】以上説明したように、本実施の形態に係る熱処理装置100によれば、合金Mの供給、加熱処理およびこれに続く水中急冷という工程を、次工程に移行する際のロスタイムを生じることなく効率的に行うことができる。よって、作業性に優れる。しかも、合金Mの供給、加熱処理、水中急冷という一連の工程を1つの装置で行うことができ、生産性、量産性に優れる。また、本実施の形態に係る熱処理装置100を用いた場合には、合金Mに対する一連の熱処理を非酸化性雰囲気のもとで行うことができるため、最終的に得られる合金Mの特性が良好である。

【0057】なお、上記の実施形態では、合金MをTi-Cr系とする場合について詳述したが、本発明の熱処理装置100は、Ti-Cr系合金に限らず、他の金属に対して熱処理を行う場合にも適用できる。つまり、加熱処理および急冷処理を経ることにより、特性が向上するような金属であれば、本発明の熱処理装置100を適用することができる。

【0058】

【実施例】以下本発明の水素吸蔵合金について、具体的な実験例に基づいて説明する。

【0059】従来の液体急冷法で得た水素吸蔵合金における出現相と、本実施の形態に係る熱処理装置100を用いて得た水素吸蔵合金の出現相を確認するために行った実験を実験例として示す。前述したアーク溶解装置を用いた溶融・凝固・反転を繰り返すことによって、 $\text{La}_{0.1}\text{Mo}_{0.3}\text{Ti}_{0.4}\text{Cr}_{0.56}$ (at%) の組成を有する合金（インゴット）を得た後、合金を1～10gに破碎した。なお、凝固は合金溶湯を銅ハース上で自然冷却して行われる。次いで、本実施の形態に係る熱処理装置100にこの破碎された合金を投入し、加熱処理、水中急冷を行った。なお、1バッチ分の合金供給量は1kgとした。熱処理室3における加熱処理の条件、冷却室4における急

冷の条件は以下の通りである。

【0060】＜熱処理室3における加熱処理の条件＞
0.1MPaのAr雰囲気中、1400℃、10分間保持

＜冷却室4における急冷の条件＞冷却媒体は水とし、流速15cm/sの水流を発生させながら急冷を行った。

【0061】上記の条件で加熱および急冷を行うことにより、サンプル1を得た。次いで、このサンプル1についてX線回折により相同定を行った。その結果を図10(a)に示す。図10(a)に示すように、サンプル1は、bcc相を示す指数(110)、(200)、(211)のみでピークが観察され、bcc相単相組織が形成されていることが確認された。なお、1バッチ分の合金供給量が1kgの場合と同様に、50gの実験でも同様にbcc単相となったことは言うまでもない。一方、CaOやSiO₂のノズルを用いる従来の液体急冷法により、 $\text{La}_{0.1}\text{Mo}_{0.3}\text{Ti}_{0.4}\text{Cr}_{0.56}$ (at%) の組成を有する50gの薄帯（サンプル2）を得た。次いで、このサンプル2についてX線回折により相同定を行った。その結果を図10(b)に示す。図10(b)に示すように、サンプル2はサンプル1と同一の組成を有するにも拘わらず、わずかに50gの実験においてもbcc相のみならずラーベス相が出現していることが確認された。以上の結果から、本発明に係る熱処理装置100は急冷効果が高いため、kg単位でも処理することができ、bcc単相組織を要する水素吸蔵合金を量産するのに有効であることがわかった。

【0062】

【発明の効果】本発明によれば、kg単位の高量の金属に対する加熱処理およびこれに続く急冷処理を効率的に行うことができる。特に、本発明に係る熱処理装置によれば、bcc相を主相としかつ高い水素吸蔵量を有する水素吸蔵合金を量産することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の熱処理装置の概略を説明する図である。

【図2】 図2(a)、(b)は搬送棒の平面図であり、図2(a)は搬送棒が回転する前の状態を示す図、図2(b)は搬送棒が回転した後の状態を示す図である。図2(c)は搬送機の側面図である。

【図3】 搬送機の側面図である。

【図4】 図4(a)は載置台に突起を形成した場合の側面図、図4(b)は載置台に突起を形成した場合の平面図である。

【図5】 図5(a)は載置台に突起を形成した場合の側面図、図5(b)は載置台に溝を形成した場合の側面図である。

【図6】 仕切弁および熱遮蔽板の配置を説明するための図である。

【図7】 熱遮蔽板が移動する状態を説明するための図

である。

【図8】 水と合金が相対的に流動するのに適した冷却室の構成例を説明するための図である。

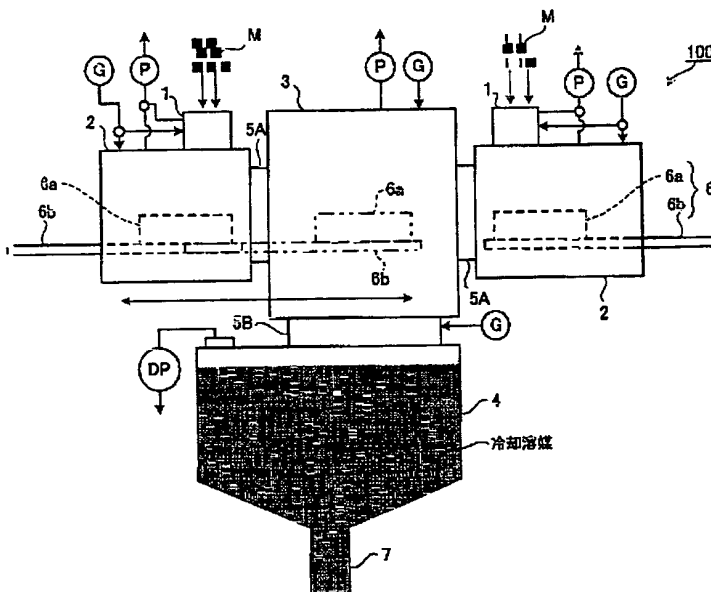
【図9】 アーク溶解法により水素吸蔵合金を作製する場合の工程図である。

【図10】 実験例で測定した $\text{La}_1\text{Mo}_3\text{Ti}_{40}\text{Cr}_{56}$ (at%) 合金のX線回折図である。

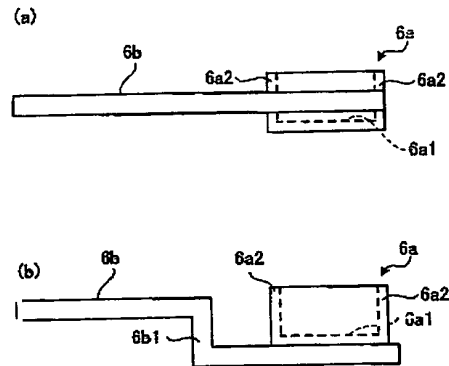
【符号の説明】

100…熱処理装置、1…合金供給室（金属供給室）、2…合金収容室（金属収容室、一の金属収容室、他の金属収容室）、3…熱処理室、4…冷却室、5A、5B…連絡口、6…搬送機、6a…載置台、6b…搬送棒、7…合金回収室、8…仕切弁、9a、9b…熱遮蔽板（熱遮蔽体）、10…網状体、DP…ドライポンプ、G…不活性ガス供給手段、P…排気手段

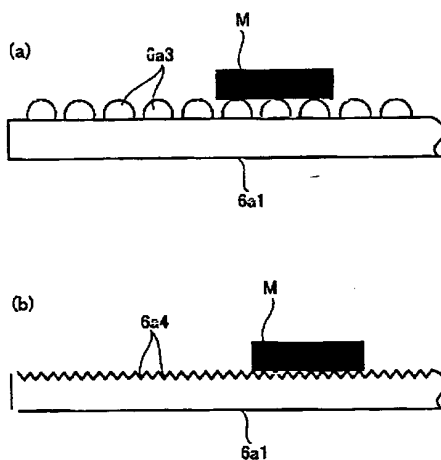
【図1】



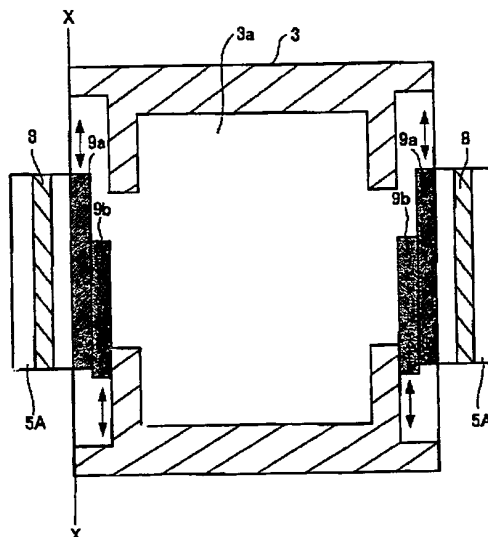
【図3】



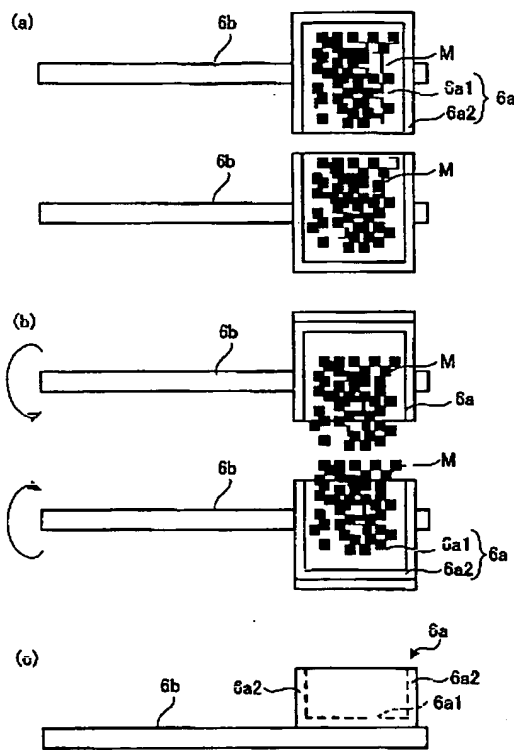
【図5】



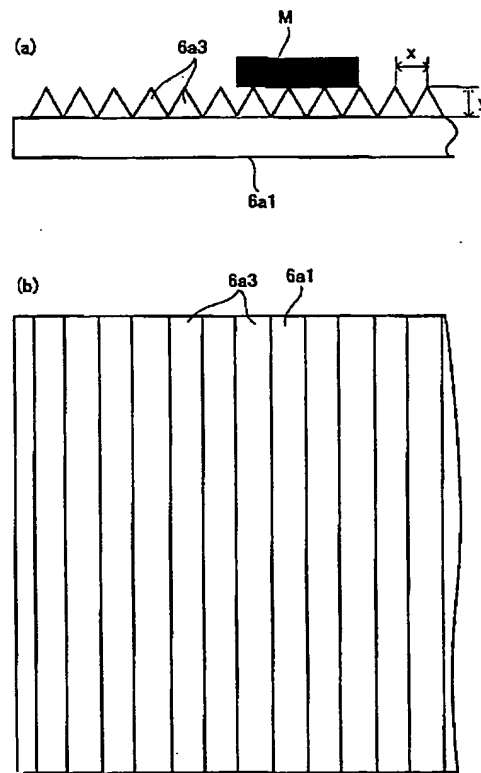
【図6】



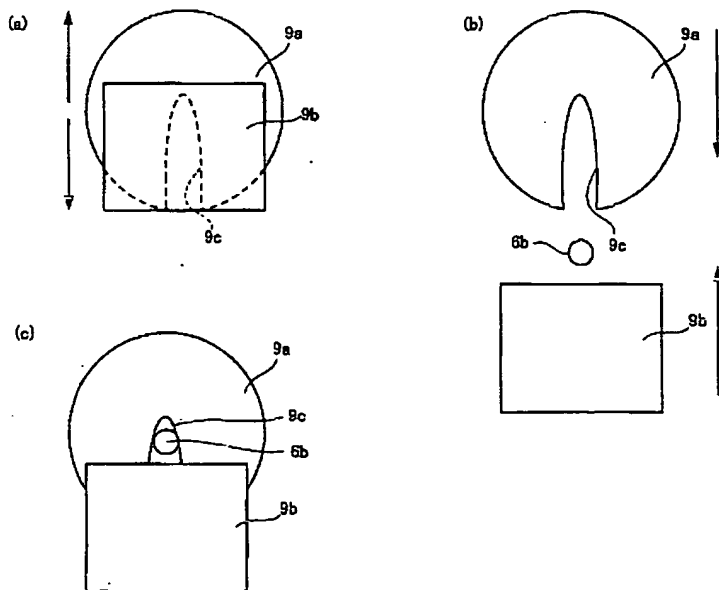
【図2】



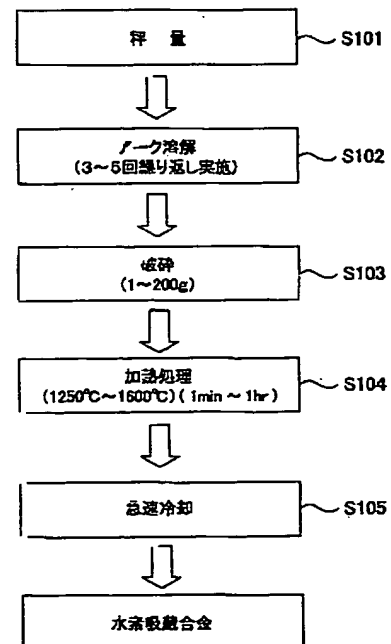
【図4】



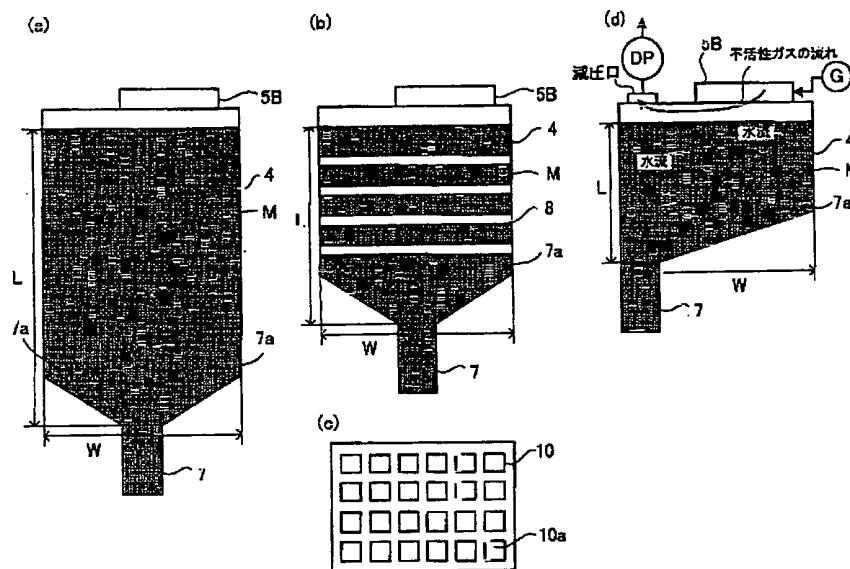
【図7】



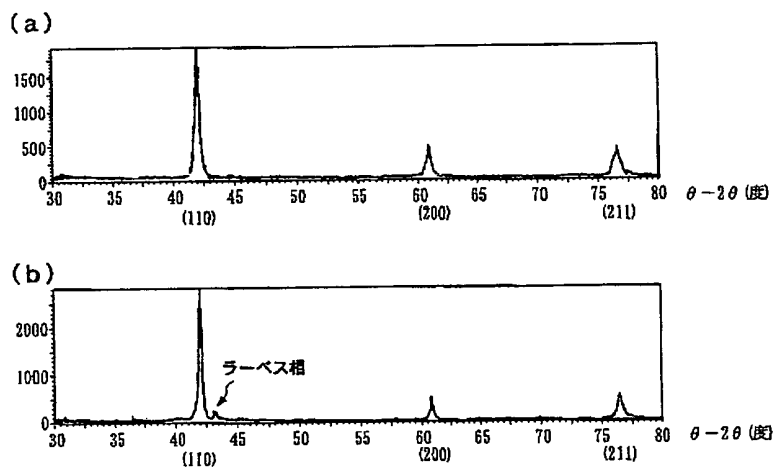
【図9】



【図8】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
// C 2 2 C 14/00

識別記号

F I
C 2 2 C 14/00

(参考)

A

(72)発明者 山下 信一
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内(72)発明者 松川 篤人
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内(72)発明者 矢頭 潔
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内Fターム(参考) 4K055 AA06 BA03 HA07
4K061 AA01 BA02 CA21 DA05 FA13
4K063 AA05 AA15 BA03 CA03 DA05
DA13 DA23 EA06